

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. September 2001 (13.09.2001)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/66213 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
B01J 19/32

B01D 3/00,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): JULIUS MONTZ GMBH [DE/DE]; Hofstrasse 82,
40723 Hilden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/01250

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. Februar 2001 (06.02.2001)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZICH, Egon [DE/DE];
Hauptstrasse 90, 42799 Leichlingen (DE). JANSEN, Hel-
mut [DE/DE]; Kemmerlingstrasse 16, 41542 Dormagen
(DE). RIETFORT, Thomas [DE/DE]; Florian Weg 21,
46236 Bottrop (DE). KAIBEL, Björn [DE/DE]; Bruch-
hauserweg 36, 40723 Hilden (DE).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 10 810.5

8. März 2000 (08.03.2000)

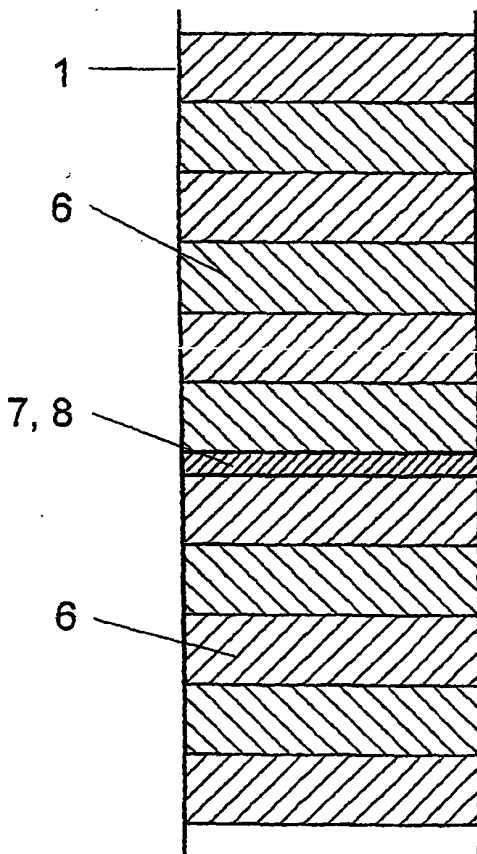
DE

(74) Anwalt: COHAUSZ HANNIG DAWIDOWICZ &
PARTNER; Schumannstrasse 97-99, 40237 Düsseldorf
(DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LIQUID DISTRIBUTOR AND METHOD FOR OPERATING THE SAME

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKEITSVERTEILER UND VERFAHREN ZUM BETREIBEN



(57) Abstract: The invention relates to a liquid distributor for
packed and/or filled columns, comprising individual, in particular
horizontal layers involved in heat and/or material exchange. At least
one layer of the column has a flooding, in particular for obtaining
an increased density and for creating an accumulation of liquid and
a specific surface for distributing the liquid. Said surface is greater
than the surface of the overlying and underlying layers by a factor
of 1.5 to 10, preferably by a factor of 2 to 3.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Flüssigkeits-
verteiler für Packungs- und/oder Füllkörperkolonnen mit einzelnen
insbesondere horizontalen, am Wärme- und/oder Stoffaustausch be-
teiligten Schichten. Mindestens eine Schicht der Kolonne weist zur
größeren Dichte und damit für einen Anstau insbesondere ein Fluten
und für eine Verteilung der Flüssigkeit eine spezifische Oberfläche
auf, die um den Faktor 1,5 bis 10, vorzugsweise um den Faktor 2 bis
3 größer ist als die Oberfläche der darüber und darunter liegenden
Schicht.

WO 01/66213 A1



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

Flüssigkeitsverteiler und Verfahren zum Betreiben

Die Erfindung betrifft einen Flüssigkeitsverteiler für Packungs- und/oder Füllkörperkolonnen mit einzelnen insbesondere horizontalen, am Wärme- und/oder Stoffaustausch beteiligten Schichten.

Bei Destillationen, Absorptionen, Gaswäschen und ähnlichen verfahrenstechnischen Operationen werden Kolonnen eingesetzt, die Einbauten für den Wärme- und Stoffaustausch zwischen Flüssigkeit und Gas enthalten. Diese Einbauten bestehen entweder aus Böden, wie beispielsweise Glockenböden, Tunnelböden, Dualflowböden, Siebböden oder Ventilböden, aus regellos angeordneten Füllkörpern, wie beispielsweise Raschigringen, Pallringen oder Sattelkörpern, oder aus geordneten Packungen. Bei den geordneten Packungen haben sich Geometrien in Kreuzkanalstruktur in der technischen Anwendung breit durchgesetzt. Marktübliche Bauformen sind beispielsweise die Bauarten Montz A3, BSH und B1 der Fa. Montz GmbH, D-40705 Hilden, die Bauarten Sulzer BX, CY und Mellapak der Fa. Sulzer Chemtech AG, CH-8404 Winterthur, die Bauart FLEXIPAC der Fa. Koch-Glitsch, Wichita, Kansas 67208 (USA) und die Bauart Intalox der Fa. Norton, Akron, Ohio 44309 (USA).

Bei Füllkörper- und Packungskolonnen besteht die Notwendigkeit, eine über den Kolonnenquerschnitt möglichst gleichmäßige Verteilung von Flüssigkeit und Gas einzustellen, um eine hohe Trennleistung zu erzielen. Die Gleichverteilung des Gases ist einfach zu realisieren, da der unvermeidliche Druckverlust der Füllkörper und Packungen von selbst eine weitgehende Gleichverteilung der

Gasströmung über den Kolonnenquerschnitt bewirkt, die für die meisten technischen Anwendungen ausreichend ist.

Auch bei Festbettreaktoren stellt sich das Problem der gleichmäßigen Verteilung von Flüssigkeit über den Reaktorquerschnitt, um das Auftreten von lokalen Überhitzungen, sogenannten Hot-Spots, zu vermeiden. Es erweist sich daher als vorteilhaft, Verteilvorrichtungen für die Flüssigkeit zu verwenden.

Die Gleichverteilung von Flüssigkeit über den Kolonnenquerschnitt ist nur schwierig zu erreichen. Es werden spezielle Verteiler für die Flüssigkeit benötigt. In der Technik sind eine Vielzahl von Verteilerkonstruktionen gebräuchlich, die nach dem Prinzip des Anstauens von Flüssigkeit, des freien Überlaufs oder der Verdüsung arbeiten. In K. Sattler: „Thermische Trennverfahren“ (1988), VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim findet sich auf den Seiten 226 bis 231 eine Übersicht über technisch gebräuchliche Verteilerkonstruktionen.

Als einfachste Form von Flüssigkeitsverteilern finden sich Randabweiser, wie sie in US 3.099.697 beschrieben sind, die Flüssigkeit von der Kolonnenwand ableiten und in einem Abstand von der Kolonnenwand wieder aufgeben. Eine Vergleichmäßigung der Flüssigkeitsberieselungsdichte im übrigen Bereich des Kolonnenquerschnitts wird nicht bewirkt.

Teilweise werden Düsen eingesetzt, mit denen die Flüssigkeit über den Kolonnenquerschnitt verteilt wird. Die dabei erzielbare Verteilgüte ist jedoch begrenzt, so daß dieses Verteilerprinzip nur bei einfachen Anwendungen, wie zum Beispiel Absorptionen oder Gaswäschen, zu finden ist.

Verbreiteter sind Verteiler, bei denen die zu verteilende Flüssigkeit aus nach oben offenen Behältnissen, meist verzweigten Kanälen, die sich über den Kolonnenquerschnitt erstrecken, über Überlaufvorrichtungen abläuft. Diese Überlaufvorrichtungen bestehen beispielsweise aus gezackten Wehren und müssen exakt horizontal ausgerichtet werden, um über den Kolonnenquerschnitt eine gleichmäßige Flüssigkeitsverteilung sicherzustellen. Ebenso können Rohre mit unten angebrachten Öffnungen in einem über den Querschnitt verteilten

Röhrensystem die zu verteilende Flüssigkeit aufgeben. Auch hier müssen die Rohre möglichst exakt horizontal ausgerichtet sein.

Da diese genaue horizontale Ausrichtung in der Praxis nur schwer mit der erforderlichen Genauigkeit zu realisieren ist, setzt man bei Anwendungen mit hoher Anforderungen an die Verteilgüte Verteilersysteme, die nach dem Anstauprinzip arbeiten, ein. Hier läuft die Flüssigkeit aus den Kanälen nicht über Überlaufwehre ab, sondern über enge Öffnungen im unteren Bereich der Kanäle. Da im Betriebszustand die Flüssigkeitsanstauhöhe in der Regel etwa 0,05 bis 0,15 m beträgt, wirken sich Ungenauigkeiten bei der horizontalen Ausrichtung der Verteilervorrichtung nicht so stark aus wie bei Verteilersystemen, die nach dem Überlaufprinzip arbeiten. Der Herstellaufwand ist jedoch beträchtlich höher. Beispiele für diese Bauform sind EP 374 443 B1, EP 462 048 B1, EP 462 049 B1, EP 434 510 B1, DE 19 615 645 A1, US 4.476.069, US 5.501.079, US 5.192.465, und US 5.518.667.

Bei sehr hohen Anforderungen an die Verteilgüte werden Sonderkonstruktionen eingesetzt, die zusätzlich zu der Anstauung von Flüssigkeit noch die kapillare Verteilwirkung nutzen. Beispiele sind in EP 512 277 B1 und US 4.432.913 beschrieben.

Ein anderes Prinzip zur Erzielung einer hohen Verteilgüte sieht die zeitlich intermittierende Beaufschlagung einzelner Verteilpunkte für die Flüssigkeit vor. Ein Beispiel findet sich in US 4.776.989.

In US 4.569.364 ist ein Verteiler beschrieben, der von außen gezielt verstellt werden kann.

US 5.776.316 beschreibt eine Sammel- und Verteilvorrichtung, die es zusätzlich ermöglicht, Flüssigkeit gezielt über den Kolonnenquerschnitt quer auszutauschen.

In US 5.387.377 ist eine konstruktiv aufwendige Vorrichtung beschrieben, bei der versucht wird, die Verteilvorrichtung zusätzlich auch als Stoffaustauschelement

zu nutzen. Die Teile der Vorrichtung, die von Gas durchströmt werden, enthalten Packungen, die den Stoffaustausch unterstützen und auf die übrigen Stoffaustauschelemente im Gasdurchsatz abgestimmt sind.

Eine ähnliche Wirkung wird in US 5.695.548 angestrebt. Hier wird eine Gesamtheit von Verteilkanälen, die in mehreren Lagen übereinander angeordnet sind, im Gleichstrom von Gas und Flüssigkeit durchströmt. Dies verbessert den Stoffaustausch.

Verteiler müssen in Füllkörper- und Packungskolonnen am Kopf der Kolonne zur Verteilung der Rücklaufflüssigkeit sowie an allen Einspeisestellen von flüssigen Zuläufen vorgesehen werden. Zusätzlich ist es bei größeren Trennstufenzahlen der Kolonnen üblich, Zwischenverteilungen für die Flüssigkeit vorzunehmen. Diese Zwischenverteilungen unterdrücken die nachteiligen Effekte von Maldistributionen der Flüssigkeit, wie Randgängigkeiten oder Bachbildungen.

Die Notwendigkeit von Flüssigkeitsverteilern stellt eine erhebliche wirtschaftliche Beeinträchtigung bei der Anwendung von Füllkörper- und Packungskolonnen dar. Speziell die Wiederverteilung von Flüssigkeit in der Kolonne 1 ist aufwendig, da die aus den Stoffaustauschpackungen 6 ablaufende und wiederzuverteilende Flüssigkeit zunächst in einem Flüssigkeitssammler 2 gesammelt, über eine Sammelrinne 3 und ein Ableitrohr 4 geführt und dem Flüssigkeitsverteiler 5 zugeleitet wird (Abb. 1). Die Mindestbauhöhe für die Gesamtanordnung von Sammler, Sammelrinne, Ableitrohr und Verteiler liegt auch bei kleinen Kolonnendurchmessern bei etwa 1 m, bei großen Kolonnendurchmessern normalerweise bei 1,5 bis etwa 2 m. Da in einer Kolonne mehrere dieser Vorrichtungen benötigt werden, führt dies zu um etwa 25% vergrößerten Kolonnenhöhen und höheren Investitionskosten.

Bei Flüssigkeitsgemischen mit Phasenzерfall in der flüssigen Phase kommt erschwerend hinzu, daß die üblichen Verteilerkonstruktionen die Gleichverteilung der beiden flüssigen Phasen über den Kolonnenquerschnitt nur schwer sicherstellen können. Man ist bei Phasenzерfall daher meist gezwungen, beide

Flüssigkeiten in einem Phasentrenngefäß zunächst zu trennen und anschließend über zwei separate Verteilersysteme zu leiten.

Aufgabe der Erfindung ist es, auf konstruktiv einfache Weise insbesondere ohne zusätzliche Wiederverteilerstation und bei geringer Bauhöhe eine optimale Verteilung und Wiederverteilung zu erhalten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass mindestens eine Schicht der Kolonne zur größeren Dichte und damit für einen Anstau insbesondere ein Fluten und für eine Verteilung der Flüssigkeit eine spezifische Oberfläche aufweist, die um den Faktor 1,5 bis 10, vorzugsweise um den Faktor 2 bis 3 größer ist als die Oberfläche der darüber und darunter liegenden Schicht.

Die vorliegende Erfindung stellt eine einfache Vorrichtung bereit, mit der sich der Aufwand für die Verteilung und insbesondere die Wiederverteilung von Flüssigkeit stark vermindert. Sie eignet sich für Füllkörper- und Packungskolonnen, insbesondere aber für den Einsatz in Packungskolonnen. Überraschenderweise läßt sich diese Verteilwirkung erzielen, ohne daß zusätzliche Baugruppen, wie Flüssigkeitssammler, Sammelkanäle, Ablaufrohre und Verteilsysteme benötigt werden. Durch eine erfindungsgemäße Modifizierung und/oder Ergänzung der den Stoffaustausch bewirkenden Einbauten wird die flüssigkeitsverteilende Wirkung erreicht. Die Bereiche der Kolonne, die die Flüssigkeitsverteilung bewirken, nehmen zusätzlich am Stoffaustausch teil. Dies verringert die Bauhöhe der Kolonne. Zudem erlaubt dieser neue Verteilertyp auch die Verteilung von zweiphasigen Flüssigkeitsgemischen ohne das Auftreten eines Phasenzерfalls.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen in meist senkrechten Schnitten dargestellt und werden im folgenden näher beschrieben. Es zeigen

- Abb. 1 eine Wiederverteilung nach dem Stand der Technik,
- Abb. 2 eine erfindungsgemäße Ausführung mit einer Verteilerschicht insbesondere einer Verteilerpackungsschicht,
- Abb. 3 ein perspektivischer Ausschnitt aus einer Packung mit Kreuzkanalstruktur,
- Abb. 4 Form und Montage von Einzelblechen,
- Abb. 5 Einzelbleche mit Knickverläufen,
- Abb. 6 eine Ausführung mit Auflagering und Auflagerost,
- Abb. 7 Verteilerpackungen/-schichten mit erhöhtem Strömungswiderstand und
- Abb. 8 zwei direkt übereinander angeordnete Verteilerpackungen/-schichten.

Es wurde gefunden, daß sich die flüssigkeitsverteilende Wirkung durch dünne, etwa 1 bis 20 cm, insbesondere 2 bis 4 cm hohe Packungslagschichten 7 - im Folgenden als Verteilerpackung 7 bezeichnet - oder Schichten von Füllkörpern - im Folgenden als Verteilerschicht 8 bezeichnet - bewirken läßt, die eine größere volumenbezogene Oberfläche und einen kleineren hydraulischen Durchmesser aufweisen als die übrigen Packungen 6 oder Füllkörper 9 (Abb. 2). Die Verteilerpackungen weisen bevorzugt Perforationen in Form von beispielsweise kreisrunden Löchern auf, wobei der Anteil der Perforationen an der Gesamtfläche etwa 2 bis 80 %, bevorzugt 10 bis 30 %, beträgt. Es ist auch möglich, die Wirkung der Perforationen dadurch zu erzielen, daß als Ausgangsmaterial beispielsweise Streckmetall verwendet wird, wie es bei Packungen der Bauart Montz BSH marktüblich ist. Die volumenspezifische Oberfläche der Packungslagen ist um den Faktor von etwa 1,5 bis 10, bevorzugt um den Faktor von etwa 2 bis 3, größer als die der Destillationspackungen.

Die Geometrie dieser Verteilerpackungen ist beliebig. Es können grundsätzlich die bei Destillationspackungen üblichen Geometrien eingesetzt werden, beispielsweise die besonders weit verbreiteten Kreuzkanalstrukturen. Abbildung 3 zeigt einen Ausschnitt aus einer solchen Packung mit Kreuzkanalstruktur. Diese Geometrie ist besonders vorteilhaft, da sie auch bei einem hohen Perforationsanteil, wie er für die Verteilerpackungen 7 bevorzugt wird, noch eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere Druckfestigkeit, aufweist. Beispiele für geeignete Packungsgeometrien sind die Bauarten Montz A3 und B1 der Fa. Montz GmbH, D-40705 Hilden, die Bauarten Sulzer BX, CY und Mellapak der Fa. Sulzer Chemtech AG, CH-8404 Winterthur, die Bauart FLEXIPAC der Fa. Koch-Glitsch, Wichita, Kansas 67208 (USA) und die Bauart Intalox der Fa. Norton, Akron, Ohio 44309 (USA). Weitere Beispiele finden sich in WO 93/19335, WO 98/50752, WO 98/55221, EP 190 435 A1, EP 201 614 B1, EP 270 050 A1, EP 401 580 B1, EP 454 179 A1, EP 516 087 B1, CH 547 120, US 3.664.095, US 4.710.326, ebenfalls mit eben und parallel angeordneten Einzelementen. Möglich ist auch die Verwendung von spiralförmig aufgewickelten und teilweise nicht in Kreuzkanalstruktur sondern parallel zur Kolonnenachse ausgeführten Anordnungen, wie sie beispielsweise in EP 068 862 beschrieben sind. Ebenso können die Verteilerpackungen in Form von Gitterstrukturen, wie beispielsweise in EP 418 338 B1 beschrieben, gefertigt sein. Eine weitere Möglichkeit bieten Geometrien mit rechteckigen Querschnitten, wie sie in Katalysatormonolithen gebräuchlich und beispielsweise in EP 606 964 A1 beschrieben sind. Auch diese sind jeweils parallel zur Kolonnenachse ausgeführt.

Auch bei Verteilerschichten 8 bestehen keine Einschränkungen hinsichtlich der Geometrie der Füllkörper. Entscheidend ist wie bei den Verteilerpackungen hauptsächlich ihre volumenspezifische Oberfläche.

Die flüssigkeitsverteilende Wirkung dieser Verteilerpackungen und Verteilerschichten beruht auf einem Anstauen oder bevorzugt Fluten von Flüssigkeit. Während die übrigen Kolonnenpackungen oder Füllkörper noch im Bereich einer Filmströmung betrieben werden, bildet sich wegen des kleineren hydraulischen Durchmessers der dünnen Verteilerpackungen 7 und Verteilerschichten 8 bei gefluteter Fahrweise ein Flutzustand aus. Die Flüssigkeit

kann sich wegen der Perforationen in den Verteilerpackungen 7 und in den Verteilerschichten 8 ähnlich dem Prinzip kommunizierender Röhren über den Kolonnenquerschnitt ausbreiten und am unteren Ende gleichmäßig nach unten abfließen.

Die beste Verteilwirkung wird erzielt, wenn die Verteilerpackungen 7 und Verteilerschichten 8 im Flutzustand betrieben werden. Der hierdurch bedingte Druckverlust von etwa 1 bis 5 mbar je Flüssigkeitsverteiler schränkt jedoch die Einstellung des Flutzustands auf Anwendungen bei Normaldruck, Überdruck odermäßigem Vakuum oberhalb von etwa 20 mbar Betriebsdruck ein. Überraschenderweise zeigte sich jedoch in Versuchen, daß eine zwar geringere, für die technische Anwendung insbesondere bei Zwischenverteilern jedoch ausreichende Verteilwirkung auch schon im Anstaubereich erzielt wird. In diesem Bereich ist der Druckverlust mit etwa 0,2 bis 1 mbar je Verteiler wesentlich niedriger und eröffnet somit Anwendungsmöglichkeiten auch bei niedrigen Betriebsdrücken.

Während konventionelle Flüssigkeitssammler und Wiederverteiler keinen unmittelbaren Beitrag zum Stoffaustausch leisten, wird durch die anstauende Wirkung der Verteilerpackungen 7 und Verteilerschichten 8 zusätzlich die Trennleistung gesteigert. In einer 1999 am Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe von B. Kaibel angefertigten Diplomarbeit „Untersuchung zur Verbesserung von Durchsatz und Trennleistung von Destillationspackungen“ wurden Kombinationen von abwechselnd dünnen Packungslagen mit kleinem hydraulischen Durchmesser und üblichen Packungslagen untersucht. Es wurde gefunden, daß durch das Anstauen der Flüssigkeit in den dünnen Packungslagen die auf die Höhe bezogene Trennleistung um bis zu 50 % steigt. In dieser Arbeit finden sich jedoch keine Angaben zu einer flüssigkeitsverteilenden Wirkung der dünnen Packungslagen.

Packungsanordnungen mit höhenveränderlicher Geometrie wurden bereits mehrfach, jedoch mit anderer Zielsetzung beschrieben. Hinweise auf eine flüssigkeitsverteilende Wirkung finden sich nicht. Das Ziel bei der Verwendung von Packungen mit höhenveränderlicher Geometrie ist im Gegenteil das

Vermeiden von Flutzuständen speziell im unteren Bereich der Packungslagen. Dies soll höhere Durchsätze von Gas und Flüssigkeit ermöglichen.

In EP 858 830 A1 versucht man, den Abstand benachbarter Packungselemente am unteren Rand der Packungslagen zu erhöhen, indem man dort die Knickhöhe verringert. Als weitere Möglichkeit ist beschrieben, einen Teil des Materials am unteren Ende der Packungslagen, beispielsweise bei jedem zweiten Packungselement, teilweise oder ganz zu entfernen. Diese Maßnahmen dienen dazu, ein Anstauen von Flüssigkeit am unteren Ende der Packungslagen zu verhindern. Eine flüssigkeitsverteilende Wirkung tritt nicht ein.

In WO 97/16247 ist eine Maßnahme geschildert, bei der die Geometrie der Kreuzkanalstruktur verändert wird. Die Knicke sind nicht mehr, wie üblich gerade, sondern S-förmig gestaltet und werden so angeordnet, daß die Knickrichtung am unteren und oberen Ende der Packungslagen annähernd vertikal verläuft. Auch diese Maßnahme soll ein Anstauen der Flüssigkeit verhindern und führt zu keiner flüssigkeitsverteilenden Wirkung.

DE 3 918 483 C2 beschreibt eine Packung mit höhenveränderlicher Geometrie, bei der die Knicke der Kreuzkanalstruktur am unteren Ende vertikal verlaufen. Auch hier soll ein Anstauen von Flüssigkeit verhindert werden. Es stellt sich keine flüssigkeitsverteilende Wirkung ein.

In DE 2 921 270 C2 wird eine Packung mit Kreuzkanalstruktur beschrieben, bei der die Knicke einen bogenförmigen Verlauf aufweisen. Es kann kein gezielter Flutzustand mit flüssigkeitsverteiler Wirkung eingestellt werden.

Der gewünschte Flutzustand im unteren Teilbereich der Verteilerpackung 7 läßt sich jedoch bei einer Neuordnung der einzelnen Blechelemente, wie sie in DE 2 921 270 C2 grundsätzlich beschrieben sind, erzielen. Die Einzelbleche werden wie in Abbildung 4 gezeigt so montiert, daß der größte Strömungswiderstand jeweils am unteren Ende auftritt. Zusätzlich werden die Einzelbleche zumindest in dem Teilbereich mit dem größeren Strömungswiderstand perforiert, um die Flüssigkeitsquerverteilung im gefluteten Zustand zu unterstützen. Bevorzugt

werden die Verteilerpackungen 7 auch in dem Teilbereich ohne größeren Strömungswiderstand perforiert. Der Anteil der Perforationen an der Gesamtfläche soll in diesem Bereich etwa 2 bis 80%, bevorzugt 10 bis 30% betragen. Damit wird die Flüssigkeitsquerverteilung weiter unterstützt, da dann der gesamte Bereich der Verteilerpackung 7, in dem sich ein Sprudelzustand ausbildet, einen Flüssigkeitsqueraustausch ermöglicht.

Alternativ zu den stetig gekrümmten Knickverläufen ist auch eine Geometrie möglich, bei der der Knickverlauf am unteren Ende der Verteilerpackung 7 stärker gegen die Horizontale geneigt ist als an ihrem oberen Ende (Abb. 5). Auch in diesem Fall werden die Verteilerpackungen 7 bevorzugt mit Perforationen ausgestattet, wie bei den Verteilerpackungen mit bogenförmigem Knickverlauf.

Es ist alternativ auch möglich, die dünnen Verteilerpackungen 7 oder Verteilerschichten 8 allein zu verwenden und oberhalb einen Freiraum 10 zu schaffen, in dem sich ein Queraustausch der Flüssigkeit einstellen kann. Die sprudelnde Flüssigkeit kann sich oberhalb der dünnen Verteilerpackungen 7 oder Verteilerschichten 8 frei verteilen. Abbildung 6 zeigt eine Möglichkeit für eine konstruktive Ausführung mit einem Auflagering 11 und einem Auflagerost 12. Es können jedoch auch beliebige andere konstruktive Ausführungen von Abstandshaltern eingesetzt werden, die einen Queraustausch der Flüssigkeit ermöglichen.

Anstelle der bevorzugten dünnen Verteilerpackungen 7 oder Verteilerschichten 8 können grundsätzlich auch andere Vorrichtungen eingesetzt werden, die im Vergleich zu den verwendeten Packungen einen erhöhten Strömungswiderstand aufweisen und einen Sprudelzustand auslösen (Abb. 7). Es ist beispielsweise möglich, eine oder bevorzugt mehrere Lagen von Drahtnetzen oder Drahtgestriken oder gewickelte Packungen zu benutzen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Lochböden oder offenporige Schaumstrukturen wie zum Beispiel Monolithe einzusetzen. Diese Maßnahmen lassen sich auch beliebig kombinieren, indem beispielsweise Anordnungen von Drahtgestriken oder Füllkörpern bzw. Schaumstrukturen auf Lochböden verwendet werden.

Allerdings erweist sich der mögliche Betriebsbereich hinsichtlich des Durchsatzes von Gas und Flüssigkeit als eng.

Bei der experimentellen Überprüfung zeigte es sich, daß die geordneten Packungen mit verengtem Querschnitt als Verteilerpackungen 7 einen besonders weiten und stabilen Betriebsbereich aufweisen. Dies rechtfertigt ihre aufwendigere konstruktive Ausführung mit den höheren Fertigungskosten. Wenn der Betriebsbereich nicht stark hinsichtlich des Durchsatzes variiert, können jedoch auch auf das jeweilige Trennproblem angepaßte Lösungen, wie beispielsweise Drahtnetze eingesetzt werden. Um einen zuverlässigen Betrieb auch bei schwankenden Belastungszuständen zu erreichen, wird jedoch der Einsatz von geordneten Packungen mit verengtem Querschnitt empfohlen.

Die Verteilerpackungen 7 und die Verteilerschichten 8 mit kleinerem hydraulischen Durchmesser oder die modifizierten Verteilerpackungen, die nur an ihrem unteren Ende ein Anstauen auslösen, können nicht nur bei Packungskolonnen, sondern auch bei Füllkörperkolonnen in der Funktion von Flüssigkeitsverteilern eingesetzt werden. Es ist hier jedoch erforderlich, diese Packungslagen exakt horizontal einzubauen. Dies läßt sich am besten durch einen Auflagering 11 gewährleisten, wie er bei Bodenkolonnen zur Auflage der Böden üblich ist, in Verbindung mit einem Auflagerost 12.

Die Höhe der Verteilerpackungen 7 oder Verteilerschichten 8 soll auch bei kleinen Kolonnendurchmessern von weniger als 0,8 m bevorzugt mindestens 0,02 m, besser 0,03 bis 0,05 m, betragen. Bei größeren Kolonnendurchmessern sollen diese Werte erhöht werden. Es wird empfohlen, die Höhe H der Verteilerpackungen oder Verteilerschichten bevorzugt nach der Beziehung

$$H = 0,02 \text{ m} + 0,01 * D$$

zu wählen, worin D den Durchmesser der Kolonne bedeutet. Bei hohen Ansprüchen an die Verteilgüte wird empfohlen, diese Werte zu verdoppeln.

Es ist auch möglich, zwei oder mehrere Verteilerpackungen 7 direkt übereinander anzuordnen, um die Verteilgüte zu verbessern (Abb. 8).

Zur Wahl der Größe der Verteilerpackungen 7 oder Verteilerschichten 8 kann man auf die übliche Fachliteratur, speziell auch Firmenunterlagen zurückgreifen, vergleichbar der Auswahl der Stoffaustauschpackungen 6 oder der Füllkörperschüttung 9. Wenn die Verteilerpackungen 7 und die Verteilerschichten 8 im Flutzustand betrieben werden sollen, gilt als grobe Regel, daß die volumenbezogene Oberfläche der Verteilerpackungen und Verteilerschichten etwa doppelt so groß gewählt werden soll wie die Stoffaustauschpackungen 6 und die Füllkörperschüttung 9. Dies beruht auf der Regel, daß die Trenneinbauten üblicherweise auf etwa 70 bis 80 % der Flutbelastung ausgelegt werden. Da der Gasbelastungsfaktor oder F-Faktor - ausgedrückt in der Form Gasgeschwindigkeit x Gasdichte^{0,5} - am Flutpunkt proportional zum hydraulischen Durchmesser^{0,5} ist, folgt unmittelbar, daß bei einer Verdoppelung der spezifischen Oberfläche der Flutzustand erreicht wird. Der hydraulische Durchmesser von Packungen und Füllkörpern wird dabei zu 4/spezifische Oberfläche gesetzt. So ergibt sich beispielsweise für eine Destillationspackung 6 mit einer spezifischen Oberfläche von 250 m²/m³ eine geeignete Verteilerpackung 7 mit 500 m²/m³.

Der Knickwinkel, den die Knicke bei den Verteilerpackungen 7 bilden, kann wie bei den gängigen Destillationspackungen in Kreuzkanalstruktur etwa 60° bis 90° betragen. Es können jedoch auch größere oder kleinere Winkel realisiert werden.

Um ein unnötiges Ablösen von feinen Tröpfchen zu vermeiden, werden die Knicke bevorzugt nicht scharfkantig ausgeführt, sondern gerundet, wobei der Biegeradius etwa 10 bis 20 % der Knickbreite beträgt.

Die Neigung der Knicke gegen die Horizontale kann etwa 30° bis 60° betragen. Werte von 45° werden bevorzugt.

Benachbarte Packungslagen 6 und Verteilerpackungen 7 werden zueinander bevorzugt um jeweils 90° verdreht angeordnet.

Bei dem Einbau der Packungslagen werden die Lagen bevorzugt zusätzlich dynamisch (beispielsweise durch Klopfen) oder statisch (beispielsweise durch das Auflegen von Gewichten) so beschwert, daß sich die Zahl der Kontaktstellen vergrößert. Die Stärke dieser Maßnahmen richtet sich nach dem verwendeten Packungsmaterial und ist dem Fachmann bekannt.

Die Verteilerpackungen und Verteilerschichten können gegebenenfalls mit konventionellen Vorverteilern einfacher Bauart kombiniert werden. Hier bewirken die Vorverteiler, beispielsweise Düsen, eine großräumige Grobaufteilung der Flüssigkeit. In den darunter befindlichen Verteilerpackungen oder Verteilerschichten wird die Feinverteilung vorgenommen.

Die Erfindung umfaßt ferner ein Verfahren zum Betreiben einer mit Verteilerpackungen 7 oder Verteilerschichten 8 ausgerüsteten Kolonne, bei der die Gasbelastung, die Flüssigkeitsbelastung oder die Gasbelastung und die Flüssigkeitsbelastung gemeinsam so eingestellt werden, daß sich in den Verteilerpackungen 7 und den Verteilerschichten 8 ein Flutzustand einstellt oder bei Anwendungen mit niedrigem Druckverlust zumindest ein Anstauen von Flüssigkeit eintritt. In einem weiteren Verfahren werden zweiphasige Flüssigkeitsgemische ohne vorgeschaltete Phasentrennung verteilt.

ANSPRÜCHE

1. Flüssigkeitsverteiler für Packungs- und/oder Füllkörperkolonnen mit einzelnen insbesondere horizontalen, am Wärme- und/oder Stoffaustausch beteiligten Schichten, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass mindestens eine Schicht (7, 8) der Kolonne zur größeren Dichte und damit für einen Anstau insbesondere ein Fluten und für eine Verteilung der Flüssigkeit eine spezifische Oberfläche aufweist, die um den Faktor 1,5 bis 10, vorzugsweise um den Faktor 2 bis 3 größer ist als die Oberfläche der darüber und darunter liegenden Schicht.
2. Flüssigkeitsverteiler nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Höhe der Verteilerschicht insbesondere der Packungslage etwa 0,01 bis 0,2 m, insbesondere 0,02 bis 0,04 m, beträgt.
3. Flüssigkeitsverteiler nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Verteilerschicht insbesondere die Packungslage Perforationen in Form von insbesondere kreisrunden Löchern aufweist, wobei der Anteil der Perforationen an der Gesamtfläche etwa 2 bis 80%, bevorzugt 10 bis 30%, beträgt.
4. Flüssigkeitsverteiler nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass der Flächenanteil der Perforationen über die Packungshöhe unterschiedlich ist und bevorzugt der Flächenanteil der Perforationen vom unteren zum oberen Packungsrand hin abnimmt.

5. Flüssigkeitsverteiler nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verteilerschicht insbesondere die Verteilerpackung bevorzugt in Kreuzkanalstruktur ausgeführt ist, bestehend aus einer Vielzahl mit ihren Seitenflächen aneinanderliegenden Bändern, die mit quer zur Längsrichtung liegenden Rippen versehen sind, wobei die Bänder so angeordnet sind, dass die Rippen einander berührender Bänder einander kreuzen und mit einer Höhe von 0,01 bis 0,2 m, bevorzugt 0,02 bis 0,05 m ausgeführt werden und eine um den Faktor 1,5 bis 10, bevorzugt um den Faktor 2 bis 3, größere volumenspezifische Oberfläche aufweisen, als die darüber und darunter angeordneten Schichten bzw. Packungen.

6. Flüssigkeitsverteiler nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass oberhalb der Verteilerschicht durch Abstandselemente ein etwa 0,01 bis 0,2 m hoher, bevorzugt 0,02 bis 0,04 m hoher Freiraum besteht, in dem sich ein Queraustausch der Flüssigkeit einstellt.

7. Flüssigkeitsverteiler nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die geordnete Packung der Verteilerschicht in Kreuzkanalstruktur ausgeführt ist, bestehend aus einer Vielzahl mit ihren Seitenflächen aneinanderliegenden Bändern, die mit quer zur Längsrichtung liegenden Rippen versehen sind, wobei die Bänder so angeordnet sind, dass die Rippen einander berührender Bänder einander kreuzen und in Bögen verlaufen, die parallel zueinander liegen, wobei die Bögen bevorzugt einen kreisbogenförmigen Verlauf aufweisen und die Rippen am unteren Rand der Packung einen Winkel von 10° bis 40° , bevorzugt 20° bis 30° , gegen die Horizontale aufweisen und am oberen Rand einen Winkel von 45° bis 88° , bevorzugt von 50° bis 65° aufweisen und diese Neigung entweder in die gleiche oder die entgegengesetzte Richtung wie am oberen Ende der Packung weist und die Höhe der Packungslage 0,05 bis 0,5, bevorzugt 0,1 bis 0,2 m beträgt.

8. Flüssigkeitsverteiler nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass der bevorzugt kreisbogenförmige Verlauf durch mehrere Geradenstücke, angenähert ist und der Verlauf am unteren Ende der Packungslage schwächer gegen die Horizontale geneigt ist als am oberen Ende der Packungslage.

9. Flüssigkeitsverteiler nach einem der Ansprüche 6 bis 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass der Knickwinkel, den die Knicke bei Packungen mit verengtem Querschnitt bilden, etwa 60° bis 90° betragen und die Knicke bevorzugt nicht scharfkantig, sondern gerundet, ausgeführt sind, wobei der Biegeradius etwa 10 bis 20% der Knickbreite beträgt.

10. Flüssigkeitsverteiler nach einem der vorherigen Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Anstauen und Fluten im Bereich der Verteilvorrichtung durch verengte Strömungsquerschnitte erfolgt, die im Vergleich zu den verwendeten Packungen oder Füllkörpern einen erhöhten Strömungswiderstand aufweisen und statt oder zusätzlich zu den Lochböden eine oder bevorzugt mehrere Lagen von Drahtnetzen oder Drahtgestriicken, aus Blech- oder Gewebebahnen gewickelte Packungen, offenporige Schaumstrukturen wie zum Beispiel Monolithe benutzt.

11. Verfahren zum Betreiben eines mit Verteilerpackungen oder Verteilerschichten ausgerüsteten Kontaktapparates nach einem der vorherigen Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Gasbelastung, die Flüssigkeitsbelastung oder die Gasbelastung und die Flüssigkeitsbelastung gemeinsam so eingestellt sind, dass sich in den Verteilerpackungen und den Verteilerschichten ein Flutzustand einstellt oder bei Anwendungen mit niedrigem Druckverlust zumindest ein Anstauen von Flüssigkeit eintritt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass ein zweiphasiges Flüssigkeitsgemisch verteilt wird und die Flüssigkeitsverteilung ohne vorgeschaltete Phasentrennung in einem Trenngefäß durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, zum Betreiben eines Festbettreaktors mit Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass zum Verteilen der Flüssigkeit am oberen Ende der Katalysatorschüttung und gegebenenfalls innerhalb der Katalysatorschüttung Verteilerpackungen oder Verteilerschichten eingesetzt werden, wobei deren hydraulische Durchmesser so gewählt wird, dass im gewählten Betriebszustand der Flutzustand in den Verteilerpackungen oder Verteilerschichten eintritt.

1/8

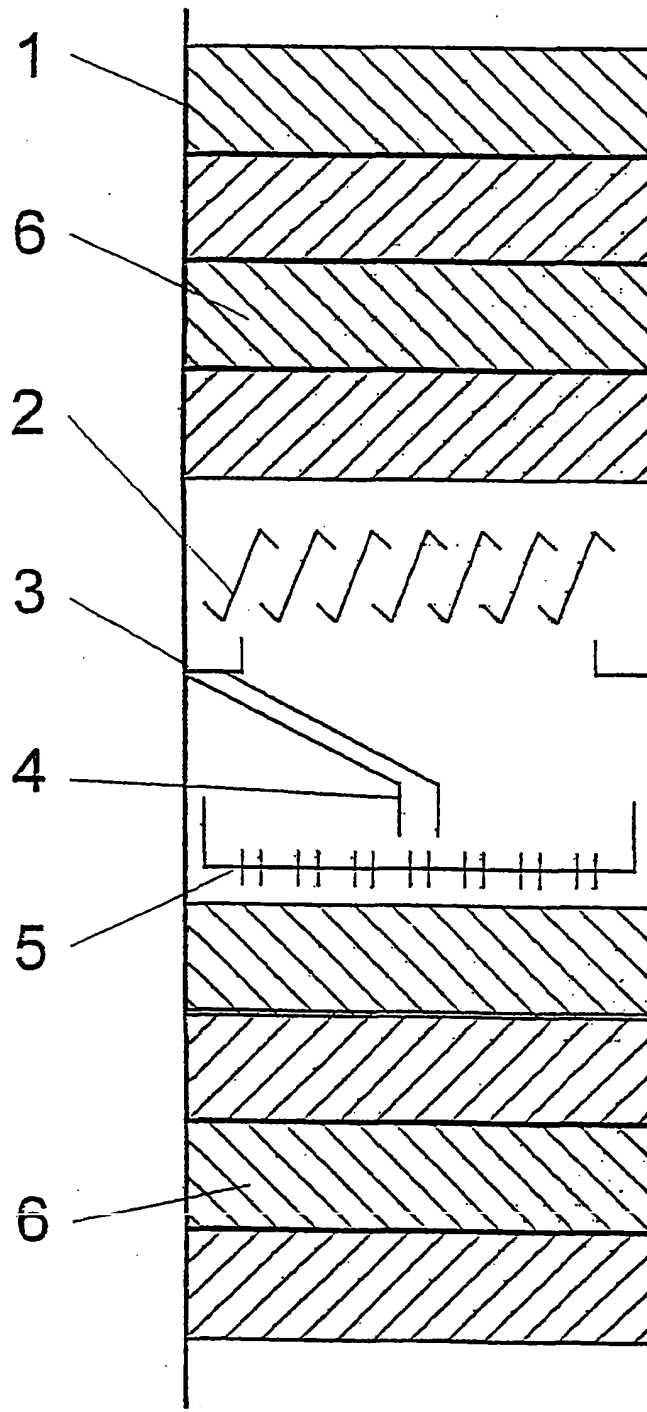


Abbildung 1

2/8

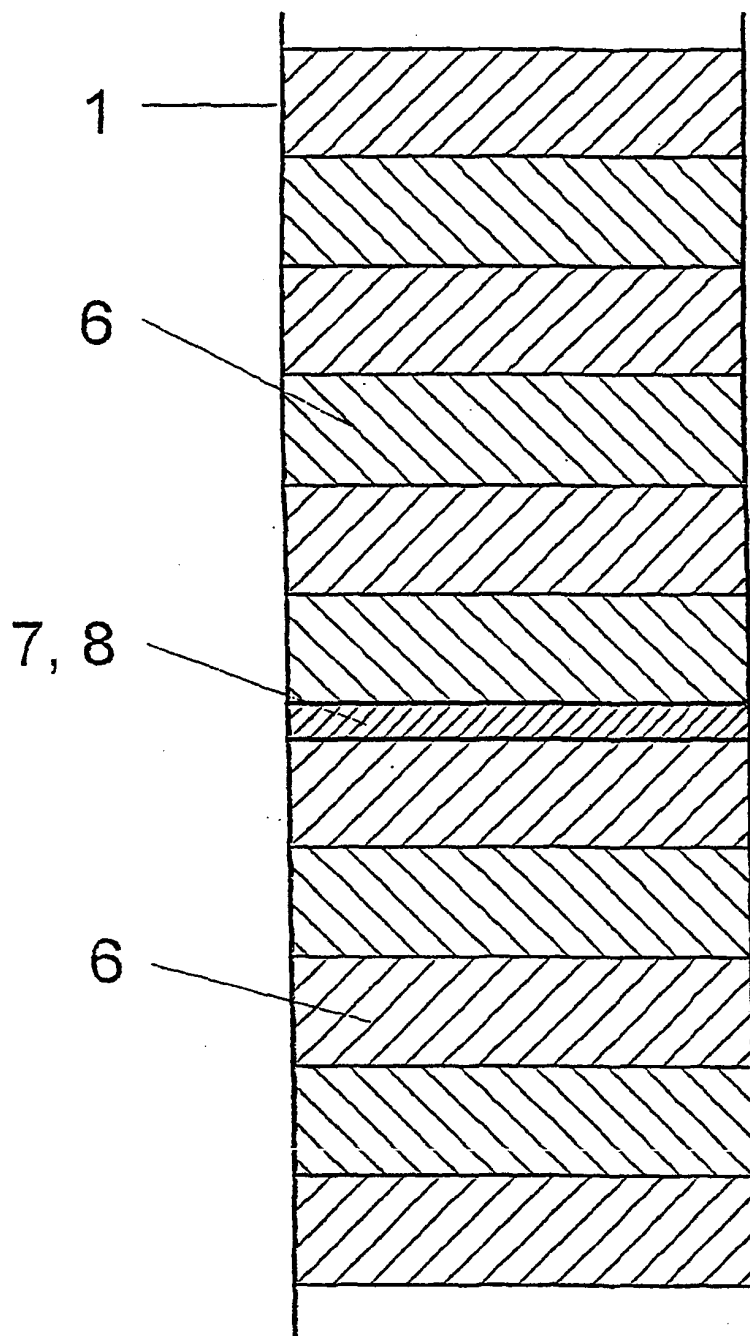


Abbildung 2

3/8

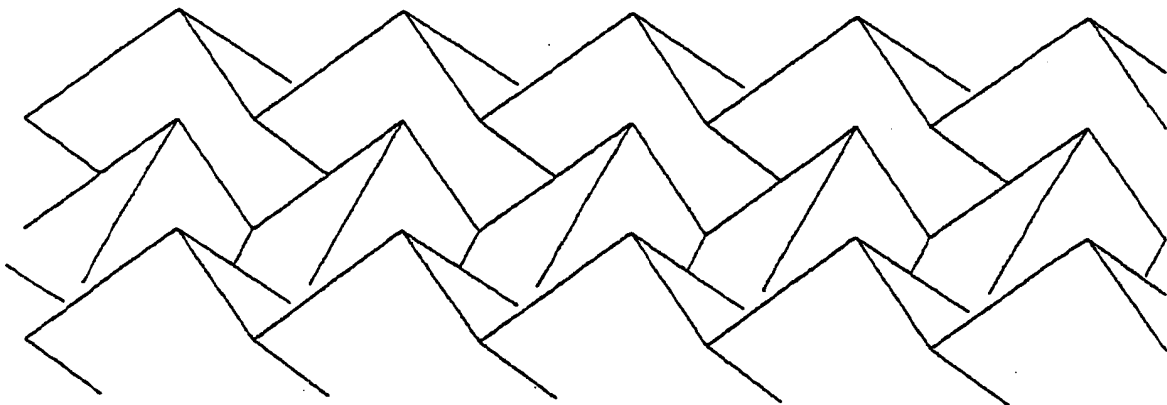


Abbildung 3

4/8

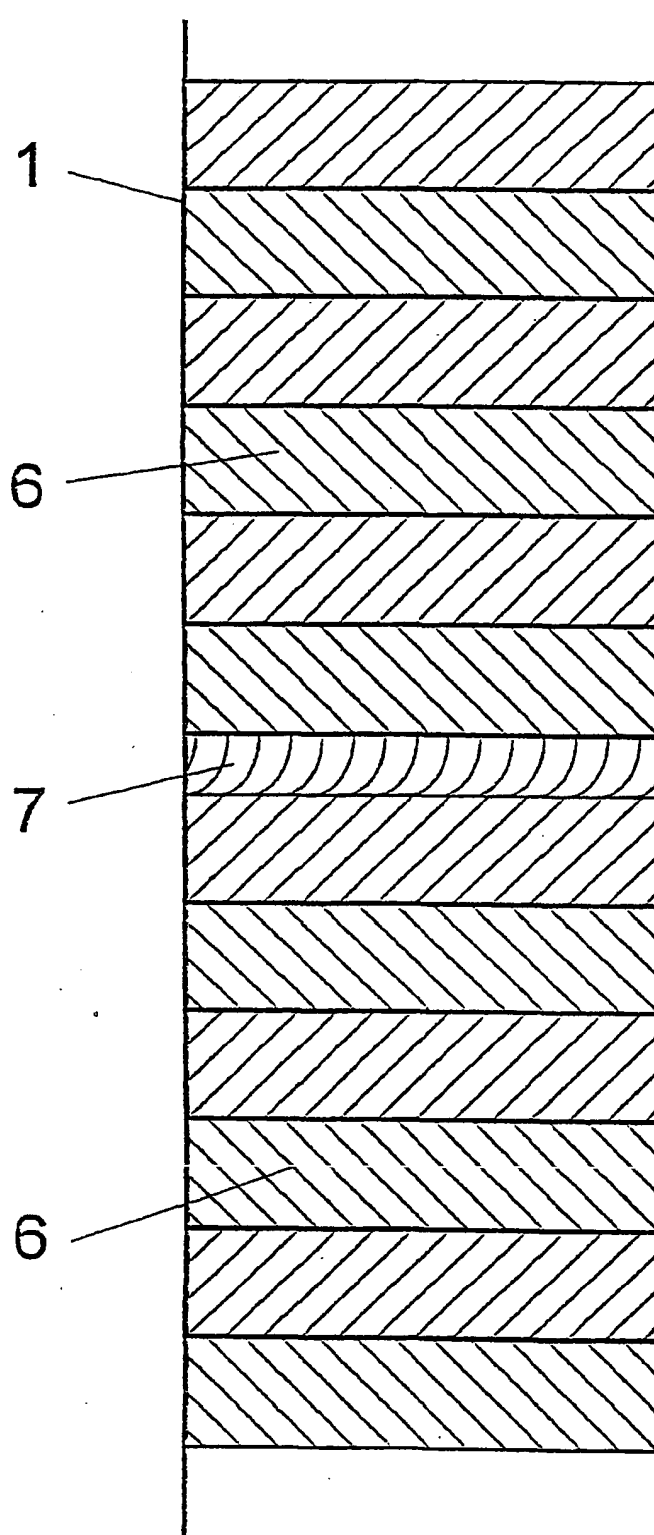


Abbildung 4

5/8

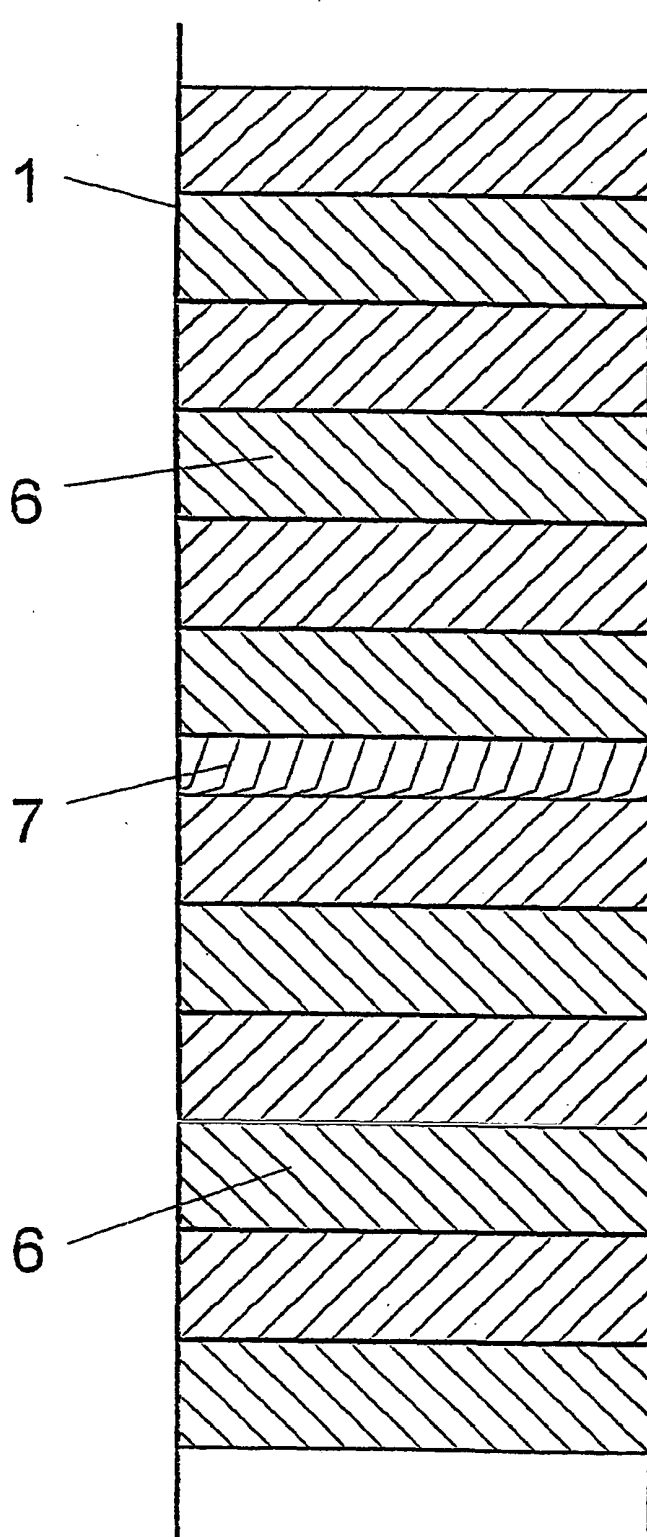


Abbildung 5

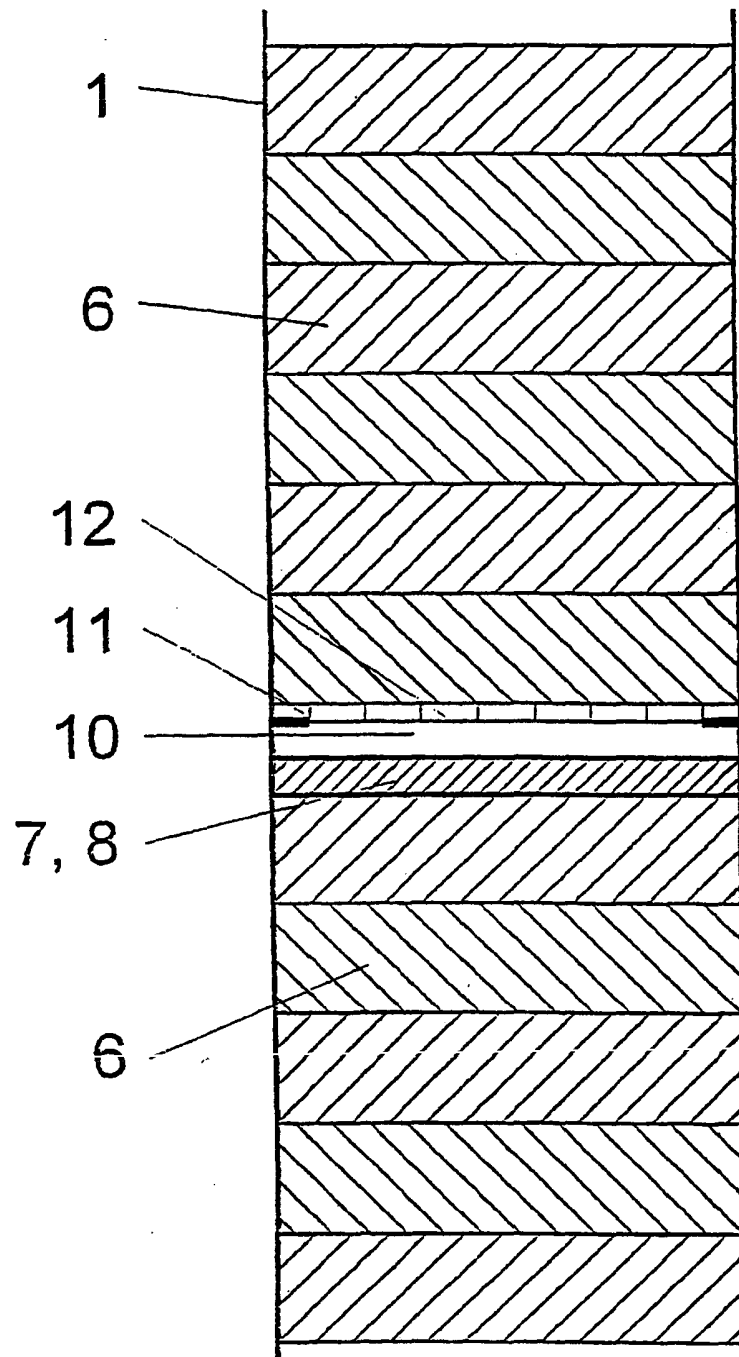


Abbildung 6

7/8

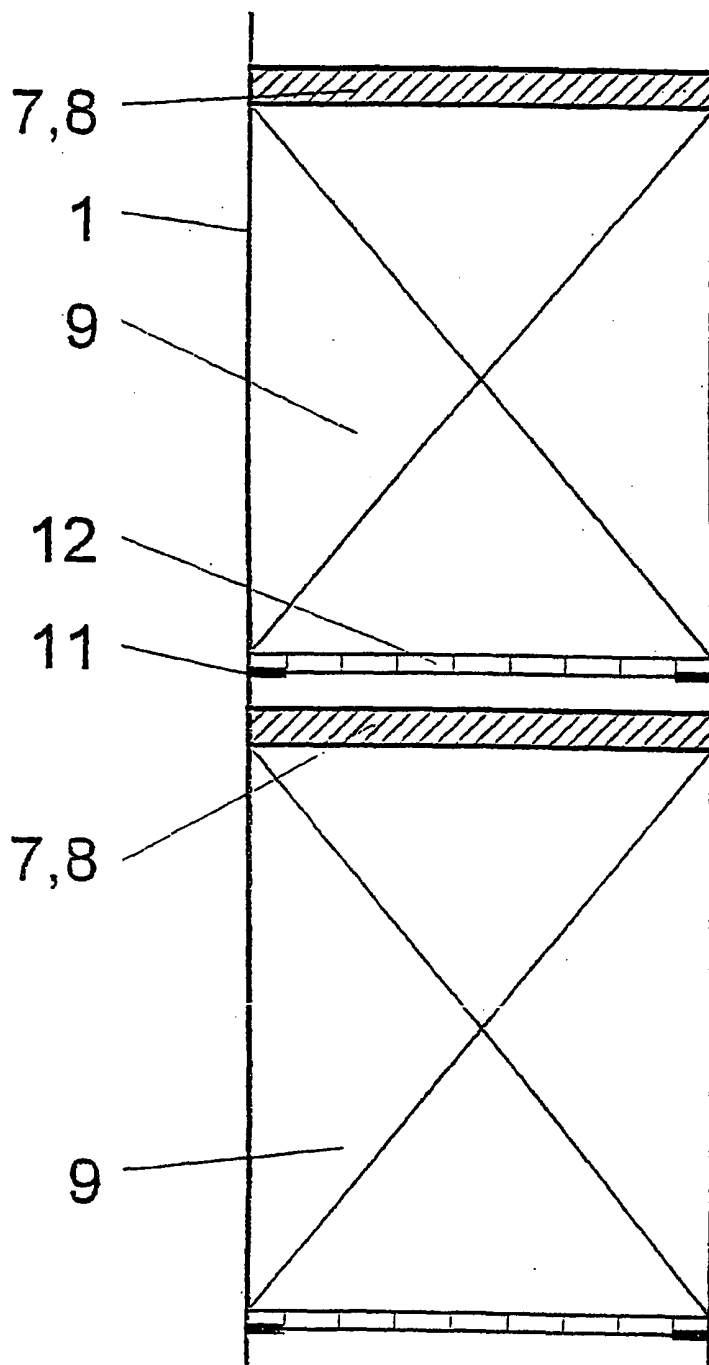


Abbildung 7

8/8

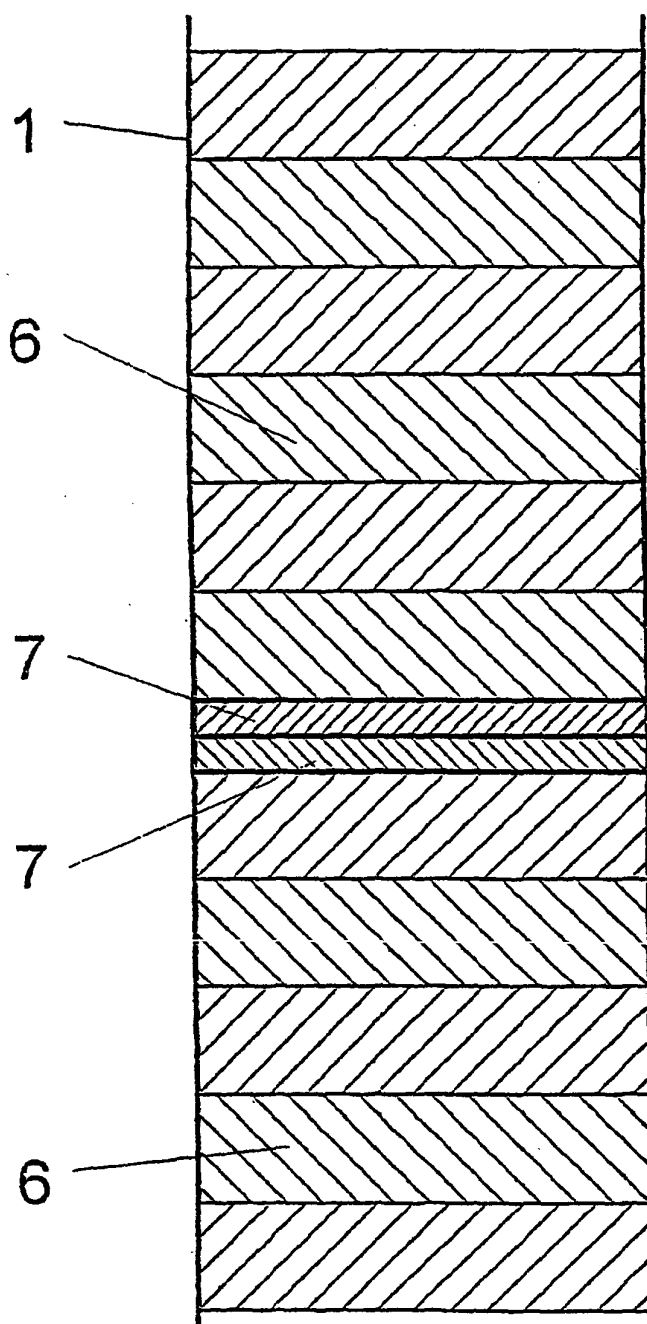


Abbildung 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D3/00 B01J19/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 016 457 A (NIPPON OXYGEN CO LTD) 5 July 2000 (2000-07-05) column 3, line 6 - line 16 column 9, line 54 -column 11, line 36; figures 2,6-10 column 15, line 54 -column 16, line 9	1-3,5,7, 9-12
A	DE 195 24 928 A (BASF AG) 9 January 1997 (1997-01-09) claims; figure 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June 2001

Date of mailing of the international search report

27/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Belleghem, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01250

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1016457 A	05-07-2000	CN 1266170 A JP 2000249464 A	13-09-2000 14-09-2000
DE 19524928 A	09-01-1997	CN 1190356 A CN 1190354 A, B DE 59603300 D WO 9702890 A WO 9702880 A EP 0846027 A EP 0837725 A ES 2138358 T JP 11508817 T JP 11508818 T US 5950454 A US 6111117 A	12-08-1998 12-08-1998 11-11-1999 30-01-1997 30-01-1997 10-06-1998 29-04-1998 01-01-2000 03-08-1999 03-08-1999 14-09-1999 29-08-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01250

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D3/00 B01J19/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D B01J B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 1 016 457 A (NIPPON OXYGEN CO LTD) 5. Juli 2000 (2000-07-05) Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 16 Spalte 9, Zeile 54 - Spalte 11, Zeile 36; Abbildungen 2, 6-10 Spalte 15, Zeile 54 - Spalte 16, Zeile 9	1-3, 5, 7, 9-12
A	DE 195 24 928 A (BASF AG) 9. Januar 1997 (1997-01-09) Ansprüche; Abbildung 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Belleghem, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abzeichen

PCT/EP 01/01250

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1016457 A	05-07-2000	CN 1266170 A JP 2000249464 A	13-09-2000 14-09-2000
DE 19524928 A	09-01-1997	CN 1190356 A CN 1190354 A, B DE 59603300 D WO 9702890 A WO 9702880 A EP 0846027 A EP 0837725 A ES 2138358 T JP 11508817 T JP 11508818 T US 5950454 A US 6111117 A	12-08-1998 12-08-1998 11-11-1999 30-01-1997 30-01-1997 10-06-1998 29-04-1998 01-01-2000 03-08-1999 03-08-1999 14-09-1999 29-08-2000